



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 199 09 752 A 1**

51 Int. Cl. 7:
C 08 F 212/00
C 09 D 133/06

21 Aktenzeichen: 199 09 752.6
22 Anmeldetag: 5. 3. 1999
43 Offenlegungstag: 7. 9. 2000

DE 199 09 752 A 1

71 Anmelder:
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE; BASF AG,
67063 Ludwigshafen, DE
74 Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

72 Erfinder:
Bremser, Wolfgang, 48165 Münster, DE;
Strickmann, Frank, 48565 Steinfurt, DE; Bendix,
Maximilian, Dr., 59302 Oelde, DE; Paulus,
Wolfgang, Dr., 55128 Mainz, DE; Raether, Roman
Benedikt, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Christie,
David Innes, 68165 Mannheim, DE

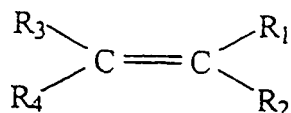
56 Entgegenhaltungen:
CAPLUS-Abstr. 1996:168094 der Jp 08003208=
DERWENT-
Abstr. 1996-094214/10;
CAPLUS-Abstr. 1987:33508;
CAPLUS-Abstr. 1980:147305;
CAPLUS-Abstr. 1978:510775 der JP 53002579;
CAPLUS-Abstr. 1972:435068;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Beschichtungsmittel

57 Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens ein Um-
setzungsprodukt (A) und mindestens einen geeigneten
Zusatzstoff (C), wobei (A) nach folgendem Verfahren, das
die folgende Stufe (i) umfaßt:
(i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reak-
tionsgemischs, umfassend mindestens ein radikalisch
umsetzbares Monomer (a) in Gegenwart mindestens ei-
nes radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I),
der Formel



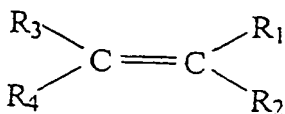
wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasser-
stoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten
Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten
oder einen substituierten aromatischen Kohlenwas-
serstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens
zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen sub-
stituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstel-
len,
in wäßriger Phase hergestellt wird.

DE 199 09 752 A 1

Hydroxybutylacrylat (alle Isomere), Diethylaminoethylacrylat, Triethylenglycolacrylat, Methacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N-n-Butylmethacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Ethylolmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Ethylolacrylamid, Vinylbenzoesäure (alle Isomere), Diethylaminostyrol (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere), Diethylamino-alpha-methylstyrol (alle Isomere), para-Methylstyrol, p-Vinylbenzolsulfonsäure, Triethoxysilylpropylmethacrylat, Triethoxysilylpropylmethacrylat, Tributoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dibutoxymethylsilylpropylmethacrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dimethoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxysilylpropylmethacrylat, Dibutoxysilylpropylmethacrylat, Diisopropoxysilylpropylmethacrylat, Trimethoxysilylpropylacrylat, Triethoxysilylpropylacrylat, Tributoxysilylpropylacrylat, Dimethoxymethylsilylpropylacrylat, Diethoxymethylsilylpropylacrylat, Dibutoxymethylsilylpropylacrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylacrylat, Dimethoxysilylpropylacrylat, Diethoxysilylpropylacrylat, Dibutoxysilylpropylacrylat, Diisopropoxysilylpropylacrylat, Vinylacetat und Vinylbutyrat, Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylbromid, sowie Gemische vorstehend genannter Monomere.

Vorzugsweise finden als ein erstes Monomer (a') Acryl- oder Methacrylsäure, ein C₁- bis C₄-Alkyl- oder -Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat, Vinylacetat, ein substituiertes oder unsubstituiertes Vinylpyrrolidon, ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, oder ein Gemisch aus diesem ersten Monomer (a') mit mindestens einem weiteren radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (a) Verwendung.

Weiterhin wird bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts (A) eine Verbindung (I) der Formel



verwendet, wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Arylrest, einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, wobei es erfindungsgemäß erforderlich ist, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen.

Auch hier sind prinzipiell alle Verbindungen der o. g. Formel erfindungsgemäß einsetzbar. Vorzugsweise werden als Verbindung (I) Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, 4,4-Vinylidenbis(N,N'-dimethylanilin), 4,4-Vinylidenbis(aminobenzol), cis-, trans-Stilben oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, weiter bevorzugt Diphenylethylen eingesetzt. Weiterhin können substituierte Diphenylethylene, die entweder an einem oder beiden aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten, wie z. B. tert.-Butyl-, Benzyl- oder CN-Gruppen substituiert sind, oder ein Alkoxydiphenylethylen, wie z. B. Methoxy-, Lithoxy- oder tert.-Butyloxydiphenylethylen, analoge Thio- oder Aminverbindungen, eingesetzt werden.

Darüber hinaus wird das Umsetzungsprodukt (A) durch Umsetzung in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators hergestellt, wobei hier oxidierende radikalische Initiatoren bevorzugt sind. Vorzugsweise sollte der Initiator wasserlöslich sein. Im allgemeinen können jedoch alle bei der Radikalkettenpolymerisation herkömmlicherweise ver-

wendeten Azo- und/oder Peroxo-Verbindungen eingesetzt werden. Geeignete Initiatoren sind in der WO 98/01 478 auf S. 10, Z. 17-34 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird. Vorzugsweise werden oxidierende radikalische Initiatoren, wie z. B. Kalium-, Natrium- und Ammoniumperoxodisulfat, oder eine Kombination eines herkömmlichen, d. h. eines nicht oxidierenden Initiators mit H₂O₂, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts wird eine vergleichsweise große Menge an radikalischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil an radikalischem Initiator am Reaktionsgemisch vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, weiter bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Monomers (a) und des Initiators, beträgt. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis Initiator zu Verbindung (I) 3 : 1 bis 1 : 3, weiter bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2, und insbesondere 1,5 : 1 bis 1 : 1,5.

Die oben beschriebene Reaktion gemäß Stufe (i) wird in wäßriger Phase, wobei hier Wasser oder Gemische von Wasser mit wasser-mischbaren Lösungsmitteln, wie z. B. THF und Ethanol bevorzugt sind, durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich die Umsetzung in Gegenwart eines Gemischs aus Wasser und einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie z. B. einem aromatischen Lösungsmittel, wie z. B. Toluol, durchzuführen.

In einer weiteren Ausführungsform wird die obige Reaktion gemäß Stufe (i) in Gegenwart mindestens einer Base durchgeführt. Dabei sind als niedermolekulare Basen prinzipiell alle niedermolekularen Basen zu verwenden, wobei NaOH, KOH, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-, Di-, oder Triethylamin, Dimethylethanolamin, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon bevorzugt und Ammoniak und Di- und Triethanol besonders bevorzugt sind.

Die Temperatur bei der Reaktion gemäß Stufe (i) wird im allgemeinen bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur und unterhalb der Zersetzungstemperatur der Monomeren durchgeführt, wobei vorzugsweise ein Temperaturbereich von 50 bis 150°C, weiter bevorzugt 70 bis 120°C und insbesondere 80 bis 110°C gewählt wird.

Obwohl bzgl. der Molekulargewichtsverteilung keinerlei Beschränkungen existieren, kann in der Reaktion gemäß (i) ein Umsetzungsprodukt erhalten werden, das eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n gemessen mit Gelpermeationsschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard von ≤ 4, vorzugsweise ≤ 3, weiter bevorzugt ≤ 2, insbesondere ≤ 1,5 und in einzelnen Fällen auch ≤ 1,3 besitzt. Die Molekulargewichte des Umsetzungsprodukts (A) sind durch die Wahl der Verhältnisse Monomere (a) zu Verbindungen (I) zu radikalischem Initiator in weiten Grenzen steuerbar. Dabei bestimmt insbesondere der Gehalt an Verbindung (I) das Molekulargewicht, und zwar derart, daß je größer der Anteil an Verbindung (I) ist, desto geringer das erhaltene Molekulargewicht.

Die Umsetzung gemäß Stufe (i) kann auch in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz durchgeführt werden.

Das in der Reaktion gemäß (i) erhaltene Umsetzungsprodukt, das in der Regel in Form eines wäßrigen Gemischs anfällt, kann dabei direkt als Dispersion weiter verarbeitet werden, oder aber bevorzugt als Makroinitiator für die weitere Umsetzung gemäß Stufe (ii), wie weiter unten hierin definiert, eingesetzt werden. Ferner ist es möglich, das Umsetzungsprodukt gemäß Stufe (i) als Feststoff zu isolieren und dann weiter umzusetzen.

Dabei kann in der Umsetzung gemäß Stufe (ii) mindestens ein frei wählbares, radikalisch homo- oder copolymerisierbares Monomer (b) umgesetzt werden. Dabei kann

Weichmacher, wie sie beispielsweise auf dem Kunststoff oder Lacksektor üblich und bekannt sind. Die Auswahl der Zusatzstoffe richtet sich nach dem gewünschten Eigenschaftsprofil des Beschichtungsmittels und dessen Verwendungszweck.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können mit den bekannten Methoden der Applikation flüssiger Phasen wie Tauchen, Spritzen, Rakeln, Streichen, Aufwalzen (Roller Coating) oder Gießen in Form eines flüssigen Vorhangs aufgetragen werden. Beispiele geeigneter Unterlagen sind Filme, Folien, Fasern, Bleche, Gewebe oder Formteile, insbesondere Automobilkarosseriebauteile, aus Metall, Glas, Holz, Papier, Kunststoff, Leder, mineralische Untergründe oder Verbundmaterialien hieraus. Diese Unterlagen können beim Auftrag statisch ruhen oder bewegt werden wie etwa beim Coil Coating-Verfahren.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel in Pulverform, insbesondere bei der Pulverlackierung, zur Anwendung kommen.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Bestandteile von mehrschichtigen Lackaufbauten sein, wie sie beispielsweise bei der Automobil-Serienlackierung, der Automobil-Reparaturlackierung, der Kunststofflackierung, der Industrielackierung, dem Container Coating, dem Coil Coating-Verfahren oder der Möbellackierung anzutreffen sind.

Im folgenden soll die vorliegende Erfindung nunmehr anhand einiger Beispiele erläutert werden.

Beispiel 1

In einem Reaktionsgefäß wurden 52,56 g VI-Wasser vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer konstanten Temperatur von 90°C drei separate Zulaufe parallel und gleichmäßig zudosiert. Zulauf I bestand aus 10,18 g Acrylsäure, 18,35 g Methylmethacrylat und 1,49 g Diphenylethylen. Als Zulauf 2 wurden 9,9 g einer 25 gew.-%igen Ammoniak-Lösung zugegeben. Zulauf 3 bestand aus einer Lösung von 2,25 g Ammoniumperoxodisulfat in 5,25 g VI-Wasser. Zulaufe I und II wurden innerhalb von 1 Stunde zudosiert. Zulauf III wurde innerhalb von 1,25 Stunden zudosiert. Nach Beenden der Zugabe schloß sich eine 4-stündige Nachpolymerisationsphase unter Kühlung an. Die erhaltene micellare Lösung wies einen Festkörpergehalt von 33 Gew.-% auf.

Beispiel 2

Zunächst wurden 9,1 g des in Beispiel 1 hergestellten Produkts in 51,62 g VI-Wasser vorgelegt und unter Rühren in einem Reaktor auf 90°C erwärmt. Anschließend wurde ein Zulauf, bestehend aus 9,86 g n-Butylmethacrylat, 7,88 g Styrol, 12,66 g Hydroxyethylmethacrylat und 8,88 g Methylmethacrylat unter intensivem Rühren innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörpergehalt von ca. 40 Gew.-% auf.

Beispiel 3

Zunächst wurden 9,1 g des in Beispiel 1 hergestellten Produkts in 51,62 g Wasser vorgelegt und unter Rühren in einem Reaktor auf 90°C erwärmt. Anschließend wurde ein Zulauf, bestehend aus 9,86 g n-Butylmethacrylat, 7,88 g Styrol, 12,66 g Hydroxypropylmethacrylat und 8,88 g Ethylhexylmethacrylat unter intensivem Rühren innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörpergehalt von ca. 40 Gew.-% auf.

Beispiel 4

Zunächst wurden 9,1 g des in Beispiel 1 hergestellten Produkts in 51,62 g VE-Wasser vorgelegt und unter Rühren in einem Reaktor auf 90°C erwärmt. Anschließend wurde ein Zulauf, bestehend aus 9,86 g n-Butylmethacrylat, 7,88 g Vinylacetat, 12,66 g Hydroxyethylmethacrylat und 8,88 g 2-Ethylhexylmethacrylat unter intensivem Rühren innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörpergehalt von ca. 40 Gew.-% auf.

Beispiel 5

Zunächst wurden 9,1 g des in Beispiel 1 hergestellten Produkts in 51,62 g VI-Wasser vorgelegt und unter Rühren in einem Reaktor auf 90°C erwärmt. Anschließend wurde ein Zulauf, bestehend aus 9,86 g n-Butylmethacrylat, 7,88 g Styrol, 3,94 g Isobutoxymethylmethacrylat, 8,72 g Hydroxyethylmethacrylat und 8,88 g Ethylhexylmethacrylat unter intensivem Rühren innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörpergehalt von ca. 40 Gew.-% auf.

Beispiel 6

In einem 5-kg Stahlreaktor wurden 528,7 g VE-Wasser vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer konstanten Temperatur von 90° drei separate Zulaufe parallel und gleichmäßig innerhalb von 4 Stunden zudosiert. Zulauf I bestand aus 106,2 g MA-13, 378,1 g n-Butylmethacrylat, 159,3 g Styrol, 54,5 g Acrylsäure, 332,4 g Methylmethacrylat und 31,9 g Diphenylethylen. Zulauf II war eine Lösung von 42,5 g Ammoniumperoxodisulfat in 170 g VE-Wasser. Zulauf III enthielt 51,61 g Dimethylethanolamin. Nach beendeter Zugabe schloß sich eine 2-stündige Nachpolymerisationsphase bei 90°C an. Nach dem Abkühlen erhielt man eine weiße Dispersion, die einen pH-Wert von 5,5, einen Feststoffgehalt (60 Minuten, 130°C) von 41%, eine alkoholisch bestimmte Säurezahl von 58 g KOH/g Substanz und eine Viskosität von 0,9 dPas (23°C, Kegel/Plate) aufwies. Das Molekulargewicht wurde mittels GPC gegen Polystyrol als Standard bestimmt und betrug M_n 4406 g/mol, M_w 8603 g/mol. Polydispersität 1,95. MA-13: Methacrylsäureester 13,0 Röhm

Beispiel 7

Die gemäß Beispiel 1 bis 6 erhaltenen Dispersionen werden mit einem Rakel auf Glasplatten mit einer Trockenfilmdicke von ca. 50 bis 100 µm aufgetragen und bei Temperaturen zwischen RT und 130°C getrocknet. Man erhält in allen Fällen transparente, hochglänzende, glatte Filme. Die Filme gemäß den Beispielen 2 bis 5 weisen zusätzlich eine hohe Wasserfestigkeit auf.

Patentansprüche

1. Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens ein Umsetzungsprodukt (A) und mindestens einen geeigneten Zusatzstoff (C), wobei (A) nach folgendem Verfahren, das die folgende Stufe (i) umfaßt:

(i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I), der Formel